

XP-002181114

AN - 1988-200310 [25]
AP - JP19860281864 19861128
CPY - FUJF
DC - E23 G08 P75 P84 S06 T03 T04 W04
FS - CPI;GMPI;EPI
IC - B41M5/26 ; G03G5/06
MC - E25-B G06-C06 G06-D07 G06-F05 G06-F06 G06-F08A
- S06-A01A1 T03-B01B T04-G04 W04-C01
M4 - [01] B633 B634 C108 D011 D012 D013 D014 D016 D019 D021 D022 D023 D024
D025 D029 D040 D049 D120 D320 D601 D621 D631 D699 D711 D820 E150 E280
E299 E400 E499 E520 E600 E699 E810 E899 F012 F014 F015 F016 F017 F019
F020 F021 F029 F113 F121 F123 F199 F211 F220 F299 F421 F431 F499 F511
F610 F620 F699 F710 F799 G010 G013 G015 G017 G019 G020 G021 G029 G030
G034 G035 G038 G039 G040 G050 G100 G111 G112 G113 G553 G562 G563 G599
G650 H103 H141 H142 H143 H181 H182 H183 H201 H202 H203 H211 H401 H402
H403 H404 H405 H441 H442 H443 H444 H521 H522 H523 H541 H542 H543 H581
H600 H601 H602 H603 H608 H609 H621 H622 H641 H642 H643 H661 H662 H663
H681 H682 H683 H685 H689 H7 H716 H720 H721 H724 H725 J011 J012 J013
J014 J131 J132 J133 J171 J172 J173 J231 J232 K0 K431 K499 L143 L145
L199 L7 L730 M1 M113 M119 M122 M123 M125 M126 M129 M132 M133 M135 M139
M141 M142 M147 M149 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222
M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M271 M272 M273 M280 M281 M282 M283
M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M342
M343 M344 M353 M362 M381 M383 M391 M392 M393 M411 M412 M413 M510 M511
M512 M513 M521 M522 M523 M530 M531 M532 M533 M540 M541 M630 M781 M903
Q339 Q346 R043 W003 W030 W031 W032 W033 W034 W323 W336; 00288 00291
01276 02679 02682 02683 02709 02711 02712 02720 02721 02736 02754
02766 03179 03493 08372 10320 60119 61722 61723 66231; 3102-R 1678-D
PA - (FUJF) FUJI PHOTO FILM CO LTD
PN - JP63136054 A 19880608 DW198829 019pp
PR - JP19860281864 19861128
XA - C1988-089371
XIC - B41M-005/26 ; G03G-005/06
XP - N1988-152800
AB - J63136054 A photoresponsive compsn. contains at least one cpd. of
formula (I). In (I) ZO is O, S, Se, Te or = N-R1; R1 is hydrocarbyl;
Xo is atoms completing an opt. substd. pyran, benzopyran,
naphthopyran, thiopyran, benzothiopyran, naphthothiopyran,
selenapyrran, benzoselenapyran, naphthoselenapyran,
naphthotelluopyran, or nitrogen-contg. 5- or 6-membered hetero ring;
Y1 and Y2 may be the same or different, and each is H or aliphatic or
aromatic gp.. A is an opt. substd. aryl or heterocyclyl or a gp. of
formula (a) or (b): (X1 and Z1 have the same meanings as XO and ZO in
(I), respectively; Y3 and Y4 have the same meaning as Y1 and Y2; m has
the same meaning as n; R'1 to R'7 may be the same or different, and
each is H, halogen or a monovalent organic gp., or at least one
combination among those of two adjacent substit. gps. may form an opt.
substd. aromatic, heterocyclic or alicyclic ring). RO is H or an
aliphatic gp.. L1 to L3 are each methine or a substd. methine. n is 0
or 1. p is 0, 1 or 2. q(-) is an anion. r is 1 (when (I) forms an
inner salt), or 2.

- USE/ADVANTAGE - The compsn. is used for electrophotographic photoreceptor and for heat-mode optical information recording medium which as an organic dye thin film and causes change in state by irradiation with high density energy. Since (I) has high efficiency in sensitising photoconductive substances in the wavelength region longer than 750 nm and excellent stability, compared with conventional cyanine dyes, it can impart high sensitivity to photoreceptor and contribute to simplification of prepn. of photoreceptor and to stabilisation of quality and properties of photoreceptor.

DRL - 1678-D 3102-R

IW - PHOTO RESPONSIVE COMPOSITION PHOTORECEIVER CONTAIN SENSITIVE HIGH STABILISED SUFFICIENT SENSITIVE EFFECT WAVELENGTH REGION LONG NANOMETRE

IKW - PHOTO RESPONSIVE COMPOSITION PHOTORECEIVER CONTAIN SENSITIVE HIGH STABILISED SUFFICIENT SENSITIVE EFFECT WAVELENGTH REGION LONG NANOMETRE

NC - 001

OPD - 1986-11-28

ORD - 1988-06-08

PAW - (FUJF) FUJI PHOTO FILM CO LTD

RRL - 00288 00291 01276 02679 02682 02683 02709 02711 02712 02720 02721
02736 02754 02766 03179 03493 08372 10320 60119 61722 61723 66231

TI - Photoresponsive compsn. used for photoreceptor - contains sensitiser having high stability and sufficient sensitising effect in wavelength region longer than 750 nanometres

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-136054

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月8日

G 03 G 5/06
B 41 M 5/26

1 0 3

7381-2H
Y-7265-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全19頁)

⑮ 発明の名称 光感応性組成物

⑯ 特 願 昭61-281864

⑰ 出 願 昭61(1986)11月28日

⑱ 発 明 者 加 藤 栄 一 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式
会社内
⑲ 発 明 者 石 井 一 夫 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式
会社内
⑳ 発 明 者 鶴 飼 利 直 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式
会社内
㉑ 発 明 者 岡 田 久 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式
会社内
㉒ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社
㉓ 代 理 人 弁理士 佐々木 清隆 外3名

明 細 書

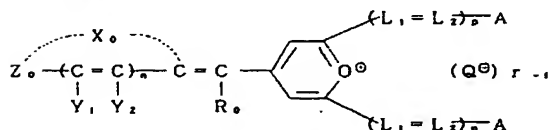
1. 発明の名称

光感応性組成物

2. 特許請求の範囲

下記一般式(1)で表わされる化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする光感応性組成物。

一般式(1)



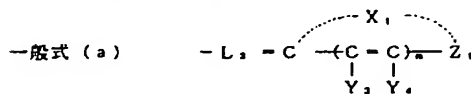
式(1)中、Zは、酸素原子、イオウ原子、セレン原子、テルル原子又は $\text{N}-\text{R}_1$ を表わす。
 R_1 は炭化水素基を表わす。

Xはビラン、ベンゾビラン、ナフトビラン、チオビラン、ベンゾチオビラン、ナフトチオビラン、セレナビラン、ベンゾセレナビラン、ナフトセレナビラン、テルナビラン、ベンゾテルナビラン、ナフトテルナビラン又は窒素原子含有の5員

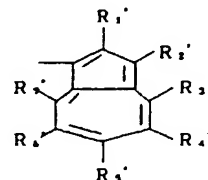
もしくは6員の複素環を形成するのに必要な原子群を表わし、それらの環は更に置換基を有してもよい。

Y_1 及び Y_2 は、同じでも異なってもよく、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表わす。

Aは置換されていてもよい、芳香族基、複素環基、又は下記一般式(a)もしくは一般式(b)で示される基を表わす。



一般式(b)



(一般式(a)中、 X_1 及び Z_1 は一般式(1)中のX及びZと同一の内容を表わし、 Y_3 及び Y_4 は、 Y_1 及び Y_2 と同一の内容を表わす。mはnと同一の記号内容を表わす。一般式(b)中、 R_1' 、

R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_5' 、 R_6' 及び R_7' は、各々同じでも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機残基を表わし、又 R_1' ～ R_7' の置換基においてお互に隣接した組合せで置換又は未置換の、芳香族環、複素環又は脂肪族鎖による環を形成してもよい。）

R_0 は水素原子又は脂肪族基を表わす。 L_1 ～ L_3 はメチン基又は置換メチン基を表わす。 n は0又は1を表わし、 P は0、1又は2を表わす。

Q^+ はアニオンを表わす。 r は1又は2を表わし、分子内塩を形成する時は r は1である。

3. 発明の詳細な説明 (産業上の利用分野)

本発明は、電子写真感光体に適した光導電性組成物及び、有機色素薄膜を有する高密度エネルギービームによって状態変化を生ぜしめることにより記録再生を行なうヒートモードの光学情報記録媒体に用いることのできる光感応性組成物に関する。

(従来の技術及びその問題点)

は米国特許3052540、同3110591、同3125447、同3128179、同3132942、同3241959および同3121008明細書、および英国特許1093823明細書に記載されている。

一方、赤色光ないし赤外線に対する分光増感用色素については米国特許3619154、同3682630明細書に記載があるが、これらの色素は概して分解し易く、色素の保存中ないしは電子写真感光層の製造工程および保存中に著しく分解し、性能が低下するという実用上の大きな欠点があった。原嶋等は赤色光ないし赤外線に対する増感色素が、より短波長光(可視光)に対する増感色素より不安定であることを述べている。〔工業化学雑誌〕第66巻第2号26ページ(1963年)。

又、近年レーザーを光源とした電子写真方式プリンターが注目されてきた。即ち、画像情報に応じた電気信号によって、レーザーの変調を行わせ、この変調されたレーザーをガルバノミラー等によ

つて感光体上に光走査して静電潜像を形成した後、トナー現像・転写を行なうことにより、所望の再生画像を形成するものである。この際、用いられているレーザーは、一般にHe-Cdレーザー、He-Neレーザーなどのガスレーザーであり、これらの光源に対して用いられる感光体は650nm程度まで分光増感されていればよく、従来公知の感光体でも対応できるが、その電子写真特性において全て満足できるものではない。更に、現在開発、実用に供されているレーザーとして小型で低コストであり且つ直接変調が可能な半導体レーザーは、その発振波長が750nm以上の長波長を有していることが多い。従って、このような半導体レーザーを用いたプリンターを作製するには、感光性の吸収特性が近赤外あるいは赤外波長域に安定に存在することが要求されるが、従来公知の感光体では、750nm以上といった長波長域で十分な感応をすることができないかあるいは、感光体の経時で、感度が消失してしまい、実用に供しなかった。

普通、光導電物質そのものの感光性の程度が低く、そしてスペクトルの短波長の部分にある場合には、感光性を増加するため、しかも可視スペクトルのより長い波長の部分に感光性を移動させるためある物質が加えられる。

光導電体一樹脂分散系の電子写真感光層においては、すでに多くの分光増感用色素が知られている。これらの分光増感用色素に要求される性質はいろいろあるが、光導電体に良く吸着すること、増感効率が高いこと、暗所における電子写真感光層の抵抗を必要以上に低下させないことなどは特に重要な点である。これらの要件を満たす色素の例

特開昭63-136054 (3)

一方、従来から高エネルギー密度のビームを情報記録媒体に照射して透過率・反射率・屈折率等の物性定数を変化させて記録する記録方法は、極めて高解像力のコントラストのある画像を形成し得ること、あとからの情報付加が可能であること又露光すると同時に記録しうること等の特徴をもつので、電子計算機の出力や伝送されてくる時系列信号の記録に適しているなどの利点を有しCOM (コンピュータ アウトプット マイクロ)、マイクロファクシミリ、印刷用原版、光ディスク等に应用されている。

例えば、光ディスク技術で用いる記録媒体は、光学的に検出可能な、約1 μ 前後の小さなビットをらせん状又は円形のトラック形態にして、高密度情報を記憶することができる。この様なディスクに情報を書込むには、レーザー感応層の表面に集束したレーザーを走査しこのレーザー光線が照射された表面のみがビットを形成し、このビットをらせん状又は円形トラックの形態で形成する。ヒートモードの記録方式では、レーザー感応層は、

レーザー・ビーム照射で熱エネルギーを吸収しその個所に蒸発又は融解により小さな凹部 (ビット) を形成する。

この様にして光ディスクに記録された情報は、レーザーをトラックに沿って走査し、ビットが形成された部分とビットが形成されていない部分の光学的変化を読み取ることによって検出される。

この様なヒートモード記録し得る情報記録媒体としては、従来プラスチック等の透明な支持体上に金属あるいは／および金属酸化物半金属誘電体等の薄膜あるいは、自己酸化性の結合剤と色素を含む薄膜を記録層として設け、これに保護層が設けられた記録媒体が用いられてきた。

一方、前述した様に、発振波長が750 nm以上の長波長域である半導体レーザーの普及によりこの様な半導体レーザーを用いて、記録・再生を行なう場合には、記録層の吸収特性は、近赤外あるいは赤外波長域に吸収ピークを有することが要求される。

しかし、従来の、無機物質を主成分とする薄膜

は、レーザー光に対する反射率が高いために、レーザーの利用効率が低下し、それ故に高密度特性が得られない、あるいは記録時のレーザー光の出力が著しく増大する等の問題点があり、且つ、吸収波長域を750 nm以上の長波長域にするには、記録層の層構成を複雑化したりしなければならない等の問題を有していた。

又、色素と結合剤とを含む有機薄膜を記録層とする場合には、750 nm以上の長波長側に吸収を有する色素を用いることが提案されている。例えば米国特許第4175956号、特公昭51-41061号公報等に示されるスクエマリウム色素、クロコニウム色素あるいは、米国特許第4315983号、「Research Disclosure」1982年、216、117～118頁等に示されるビリリウム系色素を含有した有機薄膜の記録層が750 nm以上のレーザーに対して適応性があるとして、例えば特開昭56-46221号、特開昭58-112792号、特開昭58-214162号、特開昭58-217391号、

特開昭58-125246号各公報等が提示されている。しかし、一般に有機化合物は、吸収特性が長波長域になるにつれ不安定となり、温度の微かな上昇で分解され易い。あるいは、上述した色素群の中でも所望とする750～850 nmの領域に吸収特性を有する色素は非常に少ない等の問題がある。

従って、「書込み後直接読取り」能力 (DRAW (direct read and write)) を保有する記録媒体に要求される使用レーザー光に対して吸収効率が大きいこと、記録読み取りの際焦点制御が十分にできる反射率があること、あるいは、記録像の安定性等の各種の特性を満足しなければならず、必ずしも実用性の点から十分に満足できる有機薄膜を含有する記録媒体が開発されていない。

従って本発明の目的は、可視～近赤外に吸収を有し、且つ光導電性物質に対し高い増感能を与える新規な色素を増感剤として含有する光導電性物質から成る光感応性組成物を提供することである。他の本発明の目的は、レーザーを光源とした電子

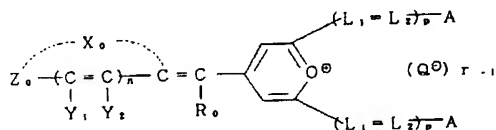
特開昭63-136054 (4)

写真方式プリンターの光導電性組成物として用いる光感応性組成物を提供することである。

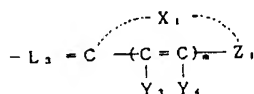
本発明の他の目的は、新規で且つ長波長側に750nm以上に吸収帯を有する有機薄膜を含有する光学情報記録媒体として用いる光感応性組成物を提供することである。又、他の目的は、保存性が高い記録媒体として用いる光感応性組成物を提供することである。又他の目的は、750nm以上の波長域で高密度であり、且つ充分なS/N比を有する光学情報記録媒体として用いる光感応性組成物を提供することである。

上記目的は、本発明である下記一般式(1)で表わされる化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする光感応性組成物によって達成される。

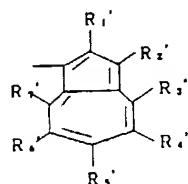
一般式(1)



一般式(a)



一般式(b)



(一般式(a)中、 X_1 及び Z_1 は一般式(1)中の X_0 及び Z_0 と同一の内容を表わし、 Y_3 及び Y_4 は、 Y_1 及び Y_2 と同一の内容を表わす。 m は n と同一の記号内容を表わす。一般式(b)中、 R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_5' 及び R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 は、各々同じでも異なってもよく、各々、水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機残基を表わし、又 $\text{R}_1' \sim \text{R}_5'$ の置換基においてお互に隣接した組合せで置換又は未置換の、芳香族環、複素環又は脂肪族環による環を形成してもよい。)

R_0 は水素原子又は脂肪族基を表わす。 $\text{L}_1 \sim \text{L}_3$

式(1)中、 Z_0 は、酸素原子、イオウ原子、セレン原子、テルル原子又は $>\text{N}-\text{R}_1$ を表わす。

R_1 は炭化水素基を表わす。

X_0 はピラン、ベンゾピラン、ナフトピラン、チオピラン、ベンゾチオピラン、ナフトチオピラン、セレナピラン、ベンゾセレナピラン、ナフトセレナピラン、テルナピラン、ベンゾテルナピラン、ナフトテルナピラン又は窒素原子含有の5員もしくは6員環の複素環を形成するのに必要な原子群を表わし、それらの環は更に置換基を有してもよい。

Y_1 及び Y_2 は、同じでも異なってもよく、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表わす。

A は置換されていてもよい、芳香族基、複素環基、又は下記一般式(a)もしくは一般式(b)で示される基を表わす。

はメチン基又は置換メチン基を表わす。 n は0又は1を表わし、 p は0、1又は2を表わす。

Q^\ominus はアニオンを表わす。 r は1又は2を表わし、分子内塩を形成する時は r は1である。

一般式(1)において、好ましくは、 n は0又は1を表わし Z_0 は酸素原子、イオウ原子、セレン原子、テルル原子又は $>\text{N}-\text{R}_1$ を表わす。 X_0 は、置換されてもよい、ピラン、ベンゾピラン、ナフトピラン、チオピラン、ベンゾチオピラン、ナフトチオピラン、セレナピラン、ベンゾセレナピラン、ナフトセレナピラン、テルナピラン、ベンゾテルナピラン、ナフトテルナピラン又は窒素原子含有の5員～6員環の複素環を形成するのに必要な原子群を表わす。

Z_0 が、 $>\text{N}-\text{R}_1$ を表わす場合の、5員～6員環を形成するのに必要な原子群としては、その環は例えば、チアゾール核(例えばチアゾール、4-メチルチアゾール、4-フェニルチアゾール、5-メチルチアゾール、5-フェニルチアゾール、4,5-ジメチルチアゾール、4,5-ジフェニル

特開昭63-136054 (5)

ルチアゾール、4, (2-チエニル)チアゾール等)、ベンゾチアゾール核(例えばベンゾチアゾール、4-クロロベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾール、7-クロロベンゾチアゾール、4-メチルベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、6-メチルベンゾチアゾール、5-ブロモベンゾチアゾール、6-ブロモベンゾチアゾール、5-トリフルオロメチルベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、4-メトキシベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、6-メトキシベンゾチアゾール、5-カルボキシベンゾチアゾール、5-シアノベンゾチアゾール、5-フルオロベンゾチアゾール、5-エトキシベンゾチアゾール、テトラヒドロベンゾチアゾール、5, 6-ジメトキシベンゾチアゾール、5-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ヒドロキシベンゾチアゾール等)、ナフトチアゾール核(例えばナフト(1, 2-d)チアゾール、ナフト(2, 1-d)チアゾール、ナフト(2, 3-d)チアゾール、

5-メトキシナフト(2, 1-d)チアゾール、5-エトキシナフト(2, 1-d)チアゾール、5-メトキシナフト(1, 2-d)チアゾール、7-メトキシナフト(1, 2-d)チアゾール等)、オキサゾール核(例えば4-メチルオキサゾール、5-メチルオキサゾール、4-フェニルオキサゾール、4, 5-ジフェニルオキサゾール、4-エチルオキサゾール、4, 5ジメチルオキサゾール、5-フェニルオキサゾール等)、ベンゾオキサゾール核(例えばベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾール、6-メチルベンゾオキサゾール、5, 6-ジメチルベンゾオキサゾール、4, 6-ジメチルベンゾオキサゾール、5-メトキシベンゾオキサゾール、5-エトキシベンゾオキサゾール、5-フルオロベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール、6-ヒドロキシベンゾオキサゾール等)、ナフトオキサゾール核(例えばナフト(1, 2-d)オキサゾール、

ナフト(2, 1-d)オキサゾール、ナフト(2, 3-d)オキサゾール等)、セレナゾール核(例えばセレナゾール、4-メチルセレナゾール、4-フェニルセレナゾール、4, 5-ジフェニルセレナゾール等)、ベンゾセレナゾール核(例えばベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、5-メチルベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、5-フェニルベンゾセレナゾール等)、ナフトセレナゾール核(例えばナフト(1, 2-d)セレナゾール、ナフト(2, 1-d)セレナゾール、ナフト(2, 3-d)セレナゾール等)、イミダゾール核(例えば1-エチルイミダゾール、1-ベンジルイミダゾール等)、ベンゾイミダゾール核(例えば1, 3-ジエチルベンゾイミダゾール、1, 3-ジエチル-5, 6-ジクロロベンゾイミダゾール、1, 3-ジエチル-5-トリフルオロメチル-6-クロロベンゾイミダゾール、1, 3-ジエチル-5-シアノ-6-クロロベンゾイミダゾール等)、ナフトイミダゾール核(例えば1H-ナフト(2, 3

-d)イミダゾール等)、チアゾリン核(例えばチアゾリン、4-メチルチアゾリン、4-フェニルチアゾリン等)、イミダゾキノリン核(例えば1H-イミダゾ(4, 5-b)キノリン等)、イミダゾ(4, 5-b)キノキサリン核(例えば1, 3-ジエチルイミダゾ(4, 5-b)キノキサリン、1, 3-ジアリルイミダゾ(4, 5-b)キノキサリン、1, 3-ジフェニルイミダゾ(4, 5-b)キノキサリン、6-クロロ-1, 3-ジエチル-イミダゾ(4, 5-b)キノキサリン、6-クロロ-1, 3-ジアリルイミダゾ(4, 5-b)キノキサリン、6, 7-ジクロロ-1, 3-ジフェニルイミダゾ(4, 5-b)キノキサリン等)、オキサゾリン核(例えば5, 5-ジメチルオキサゾリン等)、イソオキサゾール核(例えば5-メチルイソオキサゾール等)、ベンゾイソオキサゾール核(例えばベンゾイソオキサゾール等)、3, 3-ジアルキルインドレニン核(例えば3, 3-ジメチルインドレニン、3, 3, 5-トリメチルインドレニン、5-クロロ-3, 3-

特開昭63-136054 (6)

ジメチルインドレニン、5-ニトキシカルボニル-3, 3-ジメチルインドレニン、5-カルボキシ-3, 3-ジメチルインドレニン、5-スルホ-3, 3-ジメチルインドレニン等)、2-ビリジン核 (例えばビリジン、5-メチルビリジン等)、2-キノリン核 (例えば6-ニトキシキノリン、6-エチルキノリン、6-クロロキノリン、5-フルオロキノリンなど)、4-キノリン核 (例えば5-メチルキノリン、5-フルオロキノリン、6-クロロキノリン等)、1-イソキノリン核 (例えばイソキノリン等) が好ましい。

R₁は、炭素数15以下の無置換アルキル基 (例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、ビニルメチル基、シクロヘキシル基など) または置換アルキル基 (置換基として例えば、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ハロゲン原子 (例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子である。)、ヒドロキシ基、炭素数5以下のアルコキシカルボニル基 (例えばメトキシカルボ

ニル基、ニトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基など)、炭素数5以下のアルコキシ基、(例えばメトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基など)、炭素数10以下の無置換のアリールオキシ基 (例えばフェニルオキシ基、p-トリルオキシ基など)、炭素数3以下のアシルオキシ基 (例えばアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基など)、炭素数5以下のアシル基 (例えばアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、メシル基など)、カルバモイル基 (例えばカルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基、ビベリジノカルボニル基など)、スルファモイル基 (例えばスルファモイル基、N, N-ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基、ビベリジノスルホニル基など)、炭素数10以下のアリール基 (例えばフェニル基、4-クロルフェニル基、4-メチルフェニル基、a-ナフチル基など) などで置換された炭素数15以下のアルキル基が好ましい。

Y₁、Y₂は、各々同じでも異なってもよく、各々水素原子、置換されてもよい炭素数1~22のアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基等)、置換されてもよい炭素数5~22のシクロアルキル基 (例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、置換されてもよい炭素数7~22のアラルキル基、(例えば、ベンジル基、フェネチル基等)、置換されてもよい炭素数6~22のアリール基 (例えばフェニル基、トリル基、ブチルフェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、メトキシフェニル基、ナフチル基、プロモフェニル基、シアノフェニル基、メタンスルホニルフェニル基、N, N-ジメチルアミノフェニル基、N, N-ジブチルアミノフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基等) 等を表わす。

これらのX₀で表わされる環は置換されていてよく、置換基としては、ハロゲン原子 (例えば

塩素原子、臭素原子等)、スルホ基、カルボキシ基、シアノ基、炭素数1~22の置換されてもよいアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、クロロメチル基、シアノメチル基、ヒドロキシエチル基等)、炭素数1~20のアルコキシ基 (例えばメトキシ基、エトキシ基、プロピオキシ基、ブチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、デシルオキシ基等)、炭素数7~22の置換されてもよいアラルキル基 (例えばベンジル基、フェネチル基等)、炭素数6~22の置換されてもよいアリール基 (例えばフェニル基、トリル基、ナフチル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、ブチルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、N, N-ジメチルアミノフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、シアノフェニル基、メタンスルホニルフェニル基等)、ヒドロキシル基、シアノ基、炭素数1~22のアルキルオキシカルボニル基 (例えばメトキ

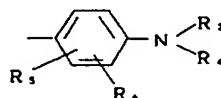
特開昭 63-136054 (7)

シカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等)、炭素数 6 ~ 22 のアリールオキシカルボニル基 (例えばフェニルオキシカルボニル基、クロロフェニルオキシカルボニル基、トリルオキシカルボニル基、ブチルフェニルオキシカルボニル基、メトキシフェニルオキシカルボニル基等)、炭素数 1 ~ 22 のアルカンスルホニル基 (例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基、プロパンスルホニル基、ブタンスルホニル基、ヘキシルスルホニル基等)、炭素数 6 ~ 22 のアリールスルホニル基 (例えばベンゼンスルホニル基等)、炭素数 1 ~ 28 の置換されてもよいアミノ基 (例えばアミノ基、N-メチルアミノ基、N, N-ジメチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N, N-ジエチルアミノ基、N, N-プロピルアミノ基、N, N-ジブチルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N-フェニルアミノ基、N-ベンジルアミノ基等) 等を挙げることができる。

R₃ は水素原子又は炭素数 4 以下のアルキル基

(例えばメチル基、エチル基、プロピル基等) を表わす。A の表わす芳香族基としては、ベンゼン環基、フナタリン環基等が好ましく、更には下記一般式 (II) で表わされる基が好ましい。

一般式 (II)



式中 R₃、R₄、R₅、R₆ は、同一又は異なっており、各々炭素数 1 から 12 の無置換アルキル基 (例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ビエルメチル基など) または置換アルキル基 (置換基としては例えばカルボキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基、スルホ基、ハロゲン原子 (例えばフッ素原子、塩素原子など)、炭素数 8 以下のアルコキシカルボニル基 (例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基など)、炭素数 8 以下のアルコキシ基 (例えばメト

キシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基、フェノキシ基など)、炭素数 10 以下の単環式のアリールオキシ基 (例えばフェノキシ基、p-トリルオキシ基など)、炭素数 3 以下のアシルオキシ基 (例えばアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基など)、炭素数 8 以下のアシル基 (例えばアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、メシル基など)、カルバモイル基 (例えばカルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、モリホリノカルボニル基、ビペリジノカルボニル基など)、スルファモイル基 (例えばスルファモイル基、N, N-ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基、ビペリジノスルホニル基など)、炭素数 10 以下のアリール基 (例えばフェニル基、4-クロロフェニル基、4-メチルフェニル基、α-ナフテル基など) などで置換された炭素数 18 以下のアルキル基) が好ましい。

あるいは、R₃、R₄ は、ベンゾ縮合環を形成してもよく、更に R₃ 又は R₄ と R₅ 又は R₆ とが連結して 5 員環又は 6 員環を形成するのも好ましく、

R₃ と R₄ が連結して 5 員環又は 6 員環を形成するのも好ましい。

また A の表わす複素環基としては、ピラゾール核、1, 2-ジヒドロ-1-アザアズレン-2-オン核、ピロロ (5, 1-b) キナゾリン-9-オン核、インドール核、ピロール核、ピロロ (2, 3-b) ピリジン核などが好ましい。

A の一般式 (a) で表わされる置換基において、Z₁、X₁ は一般式 (I) における Z₂、X₂ と、Y₃、Y₄ は式 (I) 中の Y₁、Y₂ と各々同様の内容を変え、具体的な好ましい例としても、前記したものと同様の内容を変え。

A の一般式 (b) で表わされる置換基において、R₁'、R₂'、R₃'、R₄'、R₅'、R₆' 及び R₇' は各々同じでも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子 (例えば塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等) 又は 1 価の有機残基を表わす。1 価の有機残基としては、広範なものから選択することができるが、特にアルキル基 (メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-

特開昭63-136054 (8)

ブチル、*n*-アミル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、*l*-オクチルなど)、アルコキシ基(メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど)、置換もしくは未置換のアリール基(フェニル、トリル、キシリル、エチルフェニル、メトキシフェニル、エトキシフェニル、クロロフェニル、ニトロフェニル、ジメチルアミノフェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチルなど)、置換もしくは未置換のアラルキル基(ベンジル、2-フェニルエチル、2-フェニル-1-メチルエチル、プロモベンジル、2-プロモフェニルエチル、メチルベンジル、メトキシベンジル、ニトロベンジル)、アシル基(アセチル、プロピオニル、ブチリル、バレリル、ベンゾイル、トリオイル、ナフトイル、フタロイル、フロイルなど)、置換若しくは未置換アミノ基(アミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノなど)、置換若しくは未置換スチリル基(スチリル、ジメチルアミノスチリル、ジエチルアミノスチリル、ジプロピル

アミノスチリル、メトキシスチリル、エトキシスチリル、メチルスチリルなど)、ニトロ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基又は置換若しくは未置換アリールアゾ基(フェニルアゾ、 α -ナフチルアゾ、 β -ナフチルアゾ、ジメチルアミノフェニルアゾ、クロロフェニルアゾ、ニトロフェニルアゾ、メトキシフェニルアゾ、トリルアゾなど)を挙げることができる。

あるいは R_1' と R_2' 、 R_2' と R_3' 、 R_3' と R_4' 、 R_4' と R_5' 、 R_5' と R_6' 、 R_6' と R_7' の組合せのうち少なくとも1つの組合せにより置換又は未置換の、芳香族環、複素環又は脂肪族鎖による環を形成してもよい。

形成される芳香族環としては、例えばベンゼン、ナフタレン、クロロベンゼン、プロモベンゼン、メチルベンゼン、エチルベンゼン、メトキシベンゼン、エトキシベンゼンなどが挙げられ、形成される複素環としては、例えばフラン環、ベンゾフラン環、ピロール環、チオフェン環、ビリジン環、キノリン環、チアゾール環、などが挙げられ、脂

肪族鎖としては、例えばジメチレン、トリメチレン、テトラメチレンなどの基が挙げられる。

これらの複素環又は脂肪族鎖による環にはハロゲン原子(塩素原子、臭素原子、フッ素原子)、アルキル基(メチル、エチル、プロピル、ブチルなど)、アルコキシ基(メトキシ、エトキシ、ブトキシなど)、アミノ基などによって置換されていてもよい。

一方、かかる環の形成に寄与しない時の R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_5' 、 R_6' および R_7' は水素原子、ハロゲン原子(塩素原子、臭素原子、フッ素原子等)又は1個の有機残基(前記した好ましい例に同じ)である。

$L_1 \sim L_3$ は、メチン基又は置換メチン基を表わし、メチン基の置換基としては炭素数1~4までのアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)が好ましい。 p は0、1又は2を表わす。

Q^+ はアニオンを表わし、具体的には、クロリド、ブロミド、ヨージド、チオミアナート、パー

クロラート、パラトルエンスルホナート、テトラクロロボラート等が好ましい。 r は1又は2を表わし、本化合物が分子内塩を形成する時は、 r は1である。

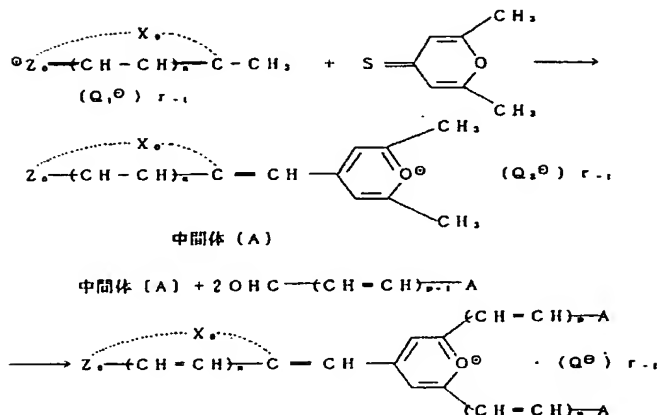
一般式(1)に示す化合物は、従来公知の種々の合成法により合成することができる。例えば置換された活性メチル基を有するビリリウム塩類は、例えば、J. Kuthan, *Advances in Heterocyclic Chemistry* 第34巻第146頁(1984年)、米国特許第428375号あるいは、B. J. Murry, *J. Org Chem* 第47巻第5235頁(1982年)等に記載の方法に従って製造することができる。

又、活性メチル基を有する窒素原子含有の複素環四級塩類は、例えば、G. F. Duffin, *Advances in Heterocyclic Chemistry* 第3巻第1頁(1964年)等に記載の合成法に従って製造することができる。

以下の反応式に示すように該活性メチル基を有するビリリウム塩類又は複素環四級塩類と、2,6-ジメチル-4H-ピラン-4-チオンとの反

特開昭63-136054 (9)

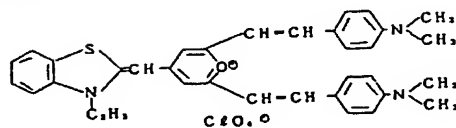
応により、得た中間体 (A) とアルデヒド類との縮合反応により得ることができる。



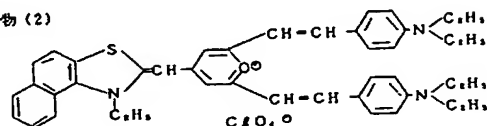
上記反応式中、Z_n、X_n、A、n、p及びrは一般式 (1) で説明したものと同意義である。
Q₁[⊖]、Q₂[⊖]、Q[⊖] はアニオンを表わす。

以下に本発明による化合物の具体例を記すが、本発明の範囲がこれのみに限定されるものではない。

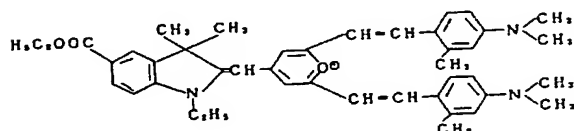
化合物 (1)



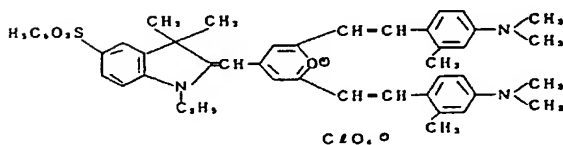
化合物 (2)



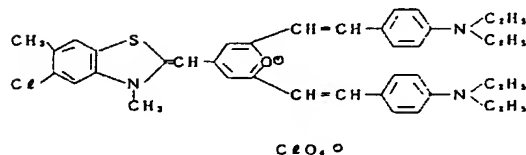
化合物例 (3)



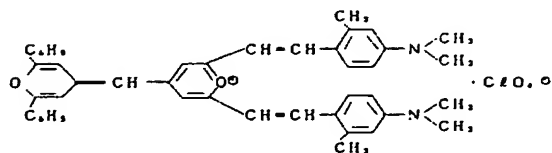
化合物 (4)



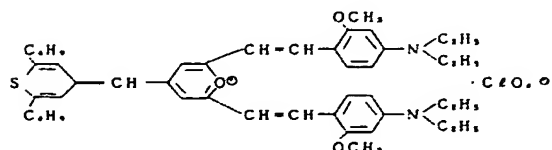
化合物 (7)



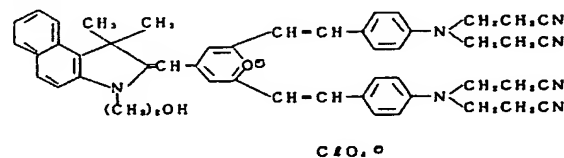
化合物 (8)



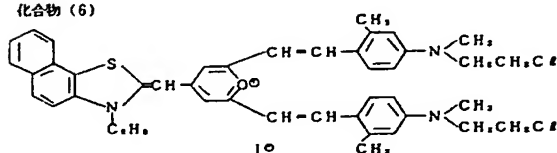
化合物 (9)



化合物 (5)

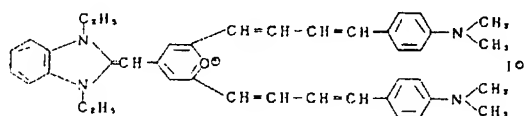


化合物 (6)

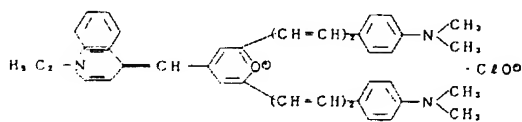


特開昭63-136054 (10)

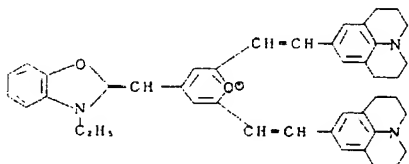
化合物 (10)



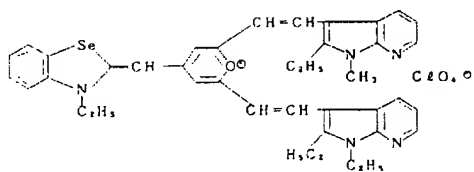
化合物 (11)



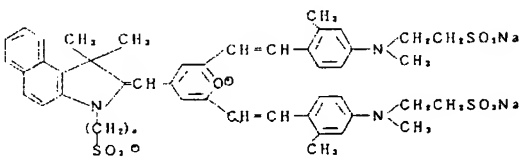
化合物 (12)



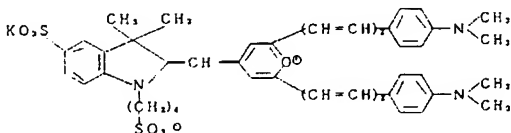
化合物 (15)



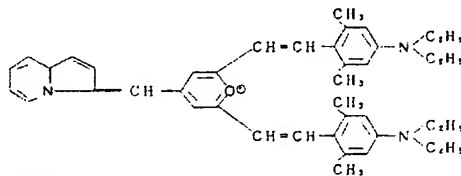
化合物 (17)



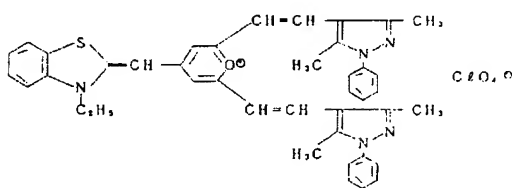
化合物 (18)



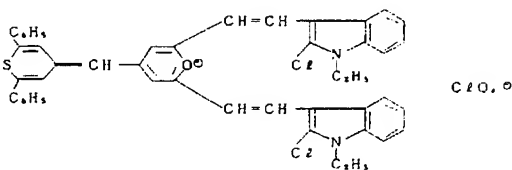
化合物 (13)



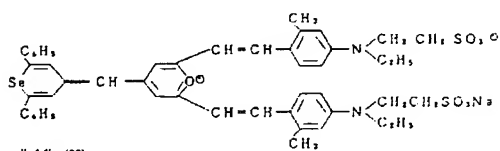
化合物 (14)



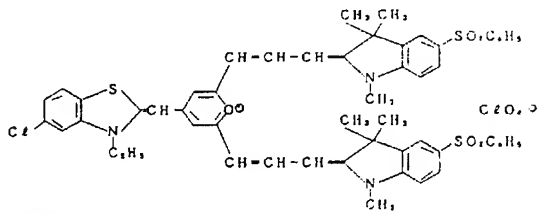
化合物 (15)



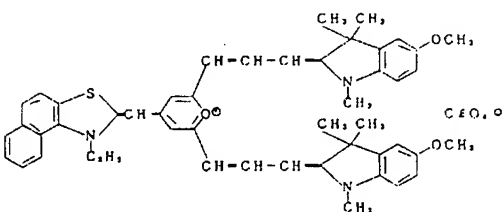
化合物 (19)



化合物 (20)

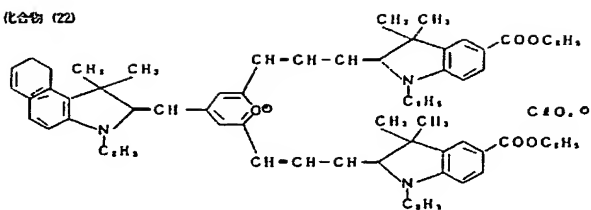


化合物 (21)

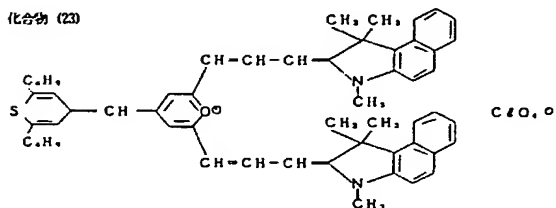


特開昭63-136054 (11)

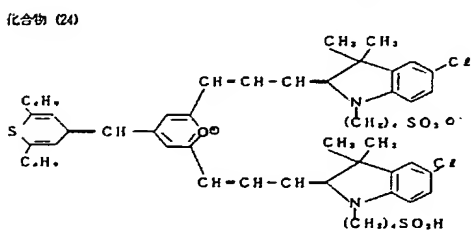
化合物 (22)



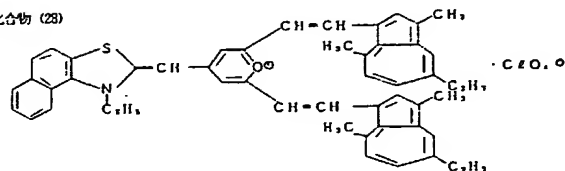
化合物 (23)



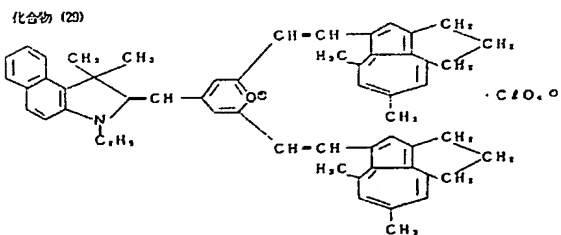
化合物 (24)



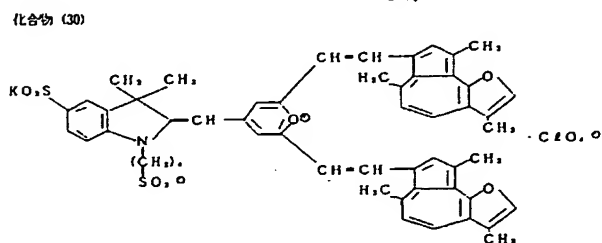
化合物 (25)



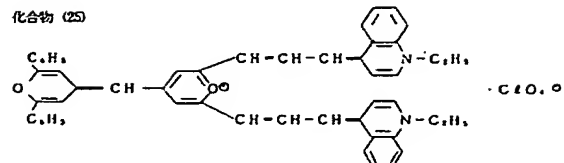
化合物 (26)



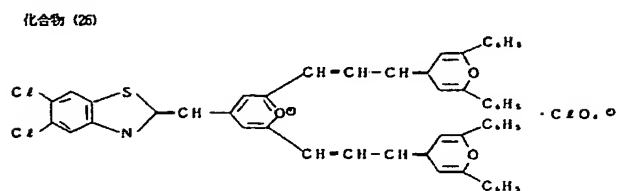
化合物 (27)



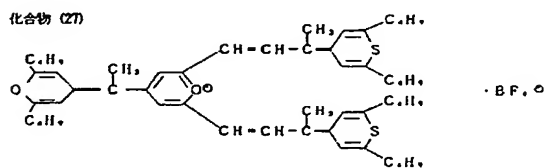
化合物 (25)



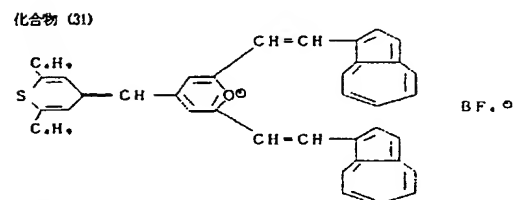
化合物 (26)



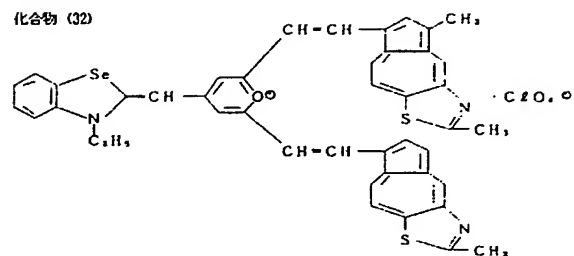
化合物 (27)



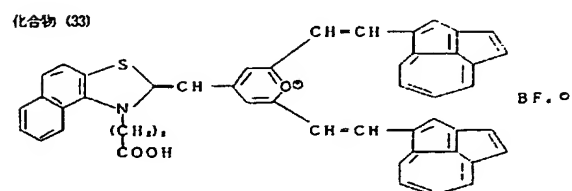
化合物 (31)



化合物 (32)



化合物 (33)



特開昭63-136054 (12)

本発明の色素は種々の光導電性物質の光導電性、および感度特性を改良するための、無機および有機の光導電性物質の増感剤として用いられる。無機的光導電性物質としては酸化亜鉛、酸化チタン、硫化亜鉛、硫化カドミウム等使用することができる。又有機の光導電性物質としては、例えば高分子のものでは、

(1) 特公昭34-10966号公報記載のポリビニルカルバゾールおよびその誘導体、

(2) 特公昭43-18674号公報、特公昭43-19192号公報記載のポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ポリ-2-ビニル-4-(4'-ジメチルアミノフェニル)-5-フェニル-オキサゾール、ポリ-3-ビニル-N-エチルカルバゾールなどのビニル重合体、

(3) 特公昭43-19193号公報記載のポリアセナフチレン、ホリインデン、アセナフチレンとスチレンの共重合体などのような重合体、

(4) 特公昭56-13940号公報などに記載のピレン-ホルムアルデヒド樹脂、ブロムピレン

-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾール-ホルムアルデヒド樹脂などの縮合樹脂、

(5) 特開昭56-90833号、同56-161550号公報に記載された各種のトリフェニルメタンポリマー。

また低分子のものでは

(6) 米国特許第3112197号明細書などに記載されているトリアゾール誘導体、

(7) 米国特許第3189447号明細書などに記載されているオキサジアゾール誘導体、

(8) 特公昭37-16096号公報などに記載されているイミダゾール誘導体、

(9) 米国特許第3615402号、同第3820989号、同3542544号、特公昭45-555号、特公昭51-10983号、特開昭51-93224号、特開昭55-17105号、特開昭56-4148号、特開昭55-108667号、特開昭55-156953号、特開昭56-36656号明細書、公報などに記載のポリアリーラルカン誘導体、

(10) 米国特許第3180729号、同第4278746号、特開昭55-88064号、特開昭55-88065号、特開昭49-105537号、特開昭55-51086号、特開昭56-80051号、特開昭56-88141号、特開昭57-45545号、特開昭54-112637号、特開昭55-74546号明細書、公報などに記載されているピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体。

(11) 米国特許第3615404号明細書、特公昭51-10105号、特開昭54-83435号、特開昭54-110836号、特開昭54-119925号、特公昭46-3712号、特公昭47-28336号明細書、公報などに記載されているフェニレンジアミン誘導体、

(12) 米国特許第3567450号、特公昭49-35702号、西独特許(DAS)1110518号、米国特許第3180703号、米国特許第3240597号、米国特許第3658520号、米国特許第4232103号、米国特許第

4175961号、米国特許第4012376号、特開昭55-144250号、特開昭56-119132号、特公昭39-27577号、特開昭56-22437号明細書、公報などに記載されているアリーラルアミン誘導体、

(13) 米国特許第3526501号明細書記載のアミノ置換カルコン誘導体、

(14) 米国特許第3542546号明細書などに記載のN,N-ビカルバジル誘導体、

(15) 米国特許第3257203号明細書などに記載のオキサゾール誘導体、

(16) 特開昭56-46234号公報などに記載のスチリルアントラセン誘導体、

(17) 特開昭54-110837号公報などに記載されているフルオレノン誘導体、

(18) 米国特許第3717462号、特開昭54-59143号(米国特許第415098号に対応)、特開昭55-52063号、特開昭55-52064号、特開昭55-46760、特開昭55-85495号公報、特開昭57-1135

特開昭63-136054 (13)

0号、特開昭57-148749号各明細書、公報などに開示されているヒドラゾン誘導体などがある。これらの光導電性物質は、場合により2種類以上併用することもできる。

これらの光導電性物質の中では、ポリ-N-ビニルカルバゾール；トリ-p-トリルアミンおよびトリフェニルアミンなどのトリアリールアミン；4,4'-ビス（ジエチルアミン）-2,2'-ジメチルトリフェニルメタンなどのポリアリールメタン；および3-（4-ジメチルアミノフェニル）-1,5-ジフェニル-2-ピラゾリンなどのピラゾリン誘導体で代表される不飽和の複素環含有化合物等が好ましく用いられる。

本発明の色素を増感剤として含有する本発明の光導電性組成物はこれらの色素と光導電性物質及び結着樹脂とを有機溶剤に溶解させることによって得られ、これを導電性支持体上に回転塗布、ブレード塗布、ナイフ塗布、リバースロール塗布、ディップ塗布、ロッドバー塗布またはスプレー塗布のような通常用いられる方法で塗布乾燥して感

光体として使用するか、または、上記有機溶剤溶液からミンスプレー装置などを用いて粒子を製造し、この粒子を絶縁性液体に分散させた分散液として光電気泳動法に使用する。

本発明における増感色素の使用法は、従来から知られている方法によればよく光導電体を結合剤樹脂中に分散させてから色素溶液を添加する方法、あるいは予め色素溶液中に光導電体を投入し、色素を吸着させてから結合剤樹脂中に分散させる方法などは特に便利である。本発明における増感色素の使用量は、要求される増感の度合との関係で広い範囲にわたっている。すなわち光導電体100重量部に対し0.0001～20.0重量部で使用可能であるが、好ましくは0.001～10.0重量部の範囲で使用する。

本発明に使用する増感色素は、単一または二つ以上組合せて感光層に含有させることができる。また、本発明の増感色素は目的により従来知られている分枝増感色素（例えばローズベンガル、エオシン）と併用できることは言うまでもない。また、

光導電体の一つである酸化亜鉛に対して、分光増感を助長する為に酸無水物等を加えることがあるが、本発明の増感色素の安定性が十分に高いので、従来知られている電子写真感光層用各種添加剤を併用することができる。

組合せ得る結合剤としては、従来知られている全てのものが利用できる。代表的なものは塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブチルメタクリレート共重合体、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、アルキド樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、エポキシエステル樹脂、ポリエステル樹脂等である。また、水性のアクリルエマルジョン、アクリルエステルエマルジョンと組み合わせることも可能である。

バインダーとして有用な特定の重合体物質の例については、リサーチ・ディスクロージャー（Research Disclosure）、109巻、61-67頁の「電子写真要素、材料および方法」という題名の下に記載されている。

一般に増感色素類は酸化に弱く、従って酸化を促進触媒化合物等との併用はなるべく避けることが好ましい。例えばビニル重合開始剤の中、ベンゾイルペルオキシドの如き過酸化物質類、また、不飽和脂肪酸の硬化をうながす重金属の有機酸塩等の使用は注意を要する。この点については本発明に使用する増感色素といえども、従来の増感色素と同程度の配慮を要するが、従来のポリメチン色素にあっては、これらの酸化促進剤と併用しない系にあっても短時間に分解してしまう弱点があった。

一般に、本発明の光導電性組成物に存在させるバインダーの量は、変更可能である。代表的には、バインダーの有用な量は、光導電性材料とバインダーの混合物の全量に対して、約10ないし約90重量%の範囲内である。

本発明による電子写真感光層は、従来知られている支持体上に設けることができる。一般に云って電子写真感光層の支持体は導電性であることが好ましく、金属板、導電層を設けたプラスチック

特開昭63-136054 (14)

フィルム（たとえば、アルミニウム、パラジウム、酸化インジウム、酸化錫、沃化第一銅等の薄層を設けたもの）、導電化処理した紙等がよく用いられる。紙の導電化処理剤としては四級アンモニウム塩を含むポリマー（例えばポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、米国特許4108802；同4118231；同4126467；同4137217に記載の主鎖に四級窒素を含むポリマー、米国特許4070189；特開昭54-20977（米国特許4147550、Research Disclosure #16258）に記載の四級塩ポリマーラテックス等）、ポリスチレンのスルホン酸塩類、コロイダルアルミナ等がよく知られており、通常はポリビニルアルコール、スチレンブタジエンラテックス、ゼラチン、カゼイン等と併用することが多い。

分散に用いる有機溶剤としては沸点が200℃以下の揮発性炭化水素溶剤が使用され、とくにジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、テトラクロロエタン、ジクロロプロパン

またはトリクロロエタンなどの、炭素数1～3のハロゲン化炭化水素が好ましい。その他クロロベンゼン、トルエン、キシレンまたはベンゼンなどの芳香族炭化水素、アセトンまたは2-ブタノン等のケトン類、テトラヒドロフランなどのエーテルおよびメチレンクロリドなど、塗布用組成物に用いられる各種の溶剤および上記溶剤の混合物も使用可能である。溶剤は染料、光導電性物質およびその他の添加剤全量1gに対して1～100g、好ましくは5～20g加えられる。

更に、本発明の組成物の使用態様として、増感剤を光電気泳動法に使用する粒子中に含有させて、光電気泳動法による画像を得ることもできる。光電気泳動法に使用する粒子は、先に述べたポリ-N-ビニルカルバゾールなどの光導電性物質と本発明の増感剤等からなる溶液から、ミニスプレー装置を用いて製造される。これらの粒子はさらにデカン、ドデカン、オクタン、パラフィン、イソオクタンなどの飽和炭化水素を含む絶縁性液体、好ましくはアイソパーE、アイソパーH、アイソ

パーG（エッソ化学株式会社製造、商品名）等の長鎖アルキル炭化水素中に分散させて、分散液とし、これを光電気泳動法に使用する。アイソパーE、アイソパーHおよびアイソパーGは飽和炭化水素をそれぞれ99.9、99.3および99.8重量%、芳香族炭化水素をそれぞれ0.05、0.2、および0.2重量%含む。但しアイソパーHは0.5重量%以下のオレフィン含有している。それぞれの沸点は115℃～142℃、174℃～189℃および158℃～177℃である。分散液中の粒子の量は分散液に対して0.5～10重量%、好ましくは1～3重量%である。光電気泳動法およびその装置については特公昭45-20640号に記載されている。

上記光導電層および粒子中には、光導電層および粒子の性質を改良するため適宜、必要な添加剤を加えることができる。

たとえば、本発明の光導電性組成物には、電気的に絶縁性のバインダー成分も存在させることができる。本発明の光導電性組成物をつくるのに用

いられる好ましいバインダーは、絶縁強度が相当に高く、電氣的絶縁性のよいフィルム形成性、疎水性重合体バインダーである。このような物質を代表する一例を示すと、次の通りである；ビニル樹脂、ゼラチン、セルロースエステル誘導体、硝酸セルロース等の天然樹脂；ポリエステルおよびポリカーボネートを含むポリ縮合物；シリコン樹脂；スチレン-アルキド樹脂等を包含するアルキド樹脂；パラフィン；および各種のミネラルワックス等である。

一般に本発明の光導電性組成物中のバインダーの量は変更可能であり、代表的には、バインダーの有用量は、光導電体とバインダーの混合物の全量に対して約10ないし約70重量%の範囲内である。

光導電性粒子を製造する際には、荷電調節剤、分散安定剤も添加され得る。とくに荷電調節剤と分散安定の両方の機能を有するラウリルメタアクリレートとスチレンの共重合体（共重合比4～2：1）または2-エチルヘキシルメタアクリレート

とスチレンとの共重合体（共重合比4：2～1）
などが有利に使用される。

また、柔軟性および強度などを向上させるため、
たとえば塩素化ジフェニル、ジメチルフクレート
およびエポキシ樹脂（商品名エビコート）などの
可型剤を、光導電性物質100重量部に対して、
60重量部まで、好ましくは10～40重量部加
えることもできる。

また、感度を向上させるため、特開昭58-6
5438号、特開昭58-65439号、特開昭
58-102239号、特開昭58-10224
0号、特開昭58-107544号、特開昭58
-129434号公報にそれぞれ記載されている、
尿素化合物、チオ尿素化合物、カルボニルアミン
化合物、チオカルボニルアミン化合物、スルホニ
ルアミン化合物、ジカルボニルアミン化合物などの
化学増感剤を、光導電性物質100重量部に対
して、1～100重量部、好ましくは3～50重
量部加えることもできる。

適当な支持体上の本発明の光導電性組成物の塗

うな過酷な試験条件においても従来使用されてい
たシアニン色素に比べて、非常に優れた安定性を
示した点において著しい効果を有する。特に、従
来使用の赤色光ないし赤外線増感色素に比べて、
格段の安定性を有する。

本発明における増感色素の使用法は、色素の安
定性が高いので、特別に分散混合条件を設定した
り、添加する時期を慎重に選ぶ等の配慮がいらない
ので、感光材料を製造する工程が簡略になり、
感光材料の品質、性能が安定する利点がある。また、
光導電体として、酸化亜鉛、酸化チタン、碲
化亜鉛、碲化カドミウム等の無機光導電体を使用
する場合、増感色素とこれらの光導電体が共存
すると、特に、光照射下で従来公知の増感色素が
分解され易い傾向にあり、特に赤色光至・赤外線
増感色素を使う場合には、暗所で感光層製造作業
をする等の制限が必要であった。本発明によれば
この様な制限は著しく緩和されることも又著しい
効果である。

一方、本発明の光感応性組成物は、光学情報記

特開昭63-136054 (15)

布厚は、広く変えることができる。普通は、約1
0ミクロンから約300ミクロン（但し、乾燥前）
の範囲内で塗布することがでる。乾燥前の塗布厚
の好ましい範囲は、約50ミクロンないし約15
0ミクロンの範囲内であることがわかった。しか
し、この範囲をはずれても有益な結果を得ること
ができる。この塗布物を乾燥させた場合の厚さは、
約1ミクロンから約50ミクロンの範囲内であれ
ばよい。

本発明の光導電性組成物は、充分な増感効果を
示す高感度な感光体である。又、特に従来のレー
ザー用電子写真感光体と比較して750nm以上
の長波長域にまで増感する色素群は、著しく高感
度とすることができ且つ安定性も向上できた。

即ち、本発明では上記のような特徴ある骨格構
造の増感色素を用いることにより従来の、シアニ
ン色素を含む電子写真感光層が長期の保存に耐え
なかった欠点を克服した。感光層製造中における
増感色素の分解が減ったことはもとより、感光層
を50℃、80% R. H.（相対湿度）というよ

録媒体として用いることができる。

即ち、本発明の光学情報記録媒体は、支持体上
に少なくとも本発明のビリリウム色素を含有する
有機薄膜を形成することで構成されるが、該有機
薄膜は、前述の化合物を真空蒸着塗布等の種々の
方法を用いて形成することができる。

塗布法を用いる場合には、その有機溶媒として
は、アルコール類（例えばメタノール、エタノー
ル、イソプロパノール等）、ケトン類（例えばア
セトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチル
ケトン、シクロヘキサノン等）、アミド類（例え
ば、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジ
メチルアセトアミド等）、エステル類（例えば、
酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等）、エー
テル類（例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサ
ン、モノグリム、ジグリム等）、ハロゲン化
炭化水素類（例えば、塩化メチレン、クロロホル
ム、メチルクロロホルム、四塩化炭素、モノクロ
ロベンゼン、ジクロロベンゼン等）等を単独ある
いは混合して用いることができる。該色素のバイ

特開昭63-136054 (16)

ンダーとしては、公知の天然あるいは合成樹脂の中から選択することができ、具体的には、セルローズ樹脂（例えば、ニトロセルローズ、リン酸セルローズ、酢酸セルローズ、酪酸セルローズ、メチルセルローズ、エチルセルローズ、ブチルセルローズ等）、アクリル樹脂（例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリアクリロニトリル等）、ビニル樹脂（例えば、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等）、ポリカーボネート類、ポリエステル類、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリオレフィン樹脂（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等）あるいは合成共重合体樹脂等を用いることができる。塗布は、スプレー、ローラーコーティング、スピンナーコーティング、ブレードコーティング等の汎用のコーティング法を用いて行なうことができる。

出し再生を透過光で行なう場合は、読出しレーザー光に対して透明でなければならない。一方読出し再生を反射光で行なう場合は、読出しレーザー光に対して透明又は不透明のいずれでも良い。又、支持体には必要に応じて凹凸で形成される案内溝を設けても良いし、又、例えば紫外線硬化樹脂等から成る下引き層を設けても良い。

本発明の光学情報記録媒体は、基本的には、上述した支持体上に、有機薄膜を設けたものであるが、必要に応じて、支持体と有機薄膜の間に、アルミニウム、銀、クロム、スズ等の反射性金属の蒸着層又はラミネート層等の反射層を設けることができる。

情報の記録は、有機薄膜上に集束されたレーザー光線の照射によって熱作用による有機薄膜へのビット形成によって行なわれる。ビットの深さを有機薄膜の膜厚と同一にすると、ビット領域における反射率を増加させることができる。情報の再生は、書き込み用いたレーザー光線と同一の波長を有するが、強度の小さいレーザー光線を用いれ

樹脂とともに有機薄膜を形相する場合、色素の含有量は、薄膜中において5～90重量%で好ましく15～80重量%であり、残りはバインダーである。又有機薄膜の蒸着膜厚又は乾燥膜厚は10μm以下で好ましくは2μm以下である。

更に有機薄膜中に必要に応じて退色防止剤、着色剤を含有させることができる。

本発明において使用される支持体の材料は、当該業者には公知のものであり、使用レーザー光に対して透明又は不透明のいずれでも良い。具体的には、ガラス、石英、セラミックス、紙、金属類、プラスチック類（例えば、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂等）等を挙げることができる。

支持体側からレーザー光の照射で書き込み記録する場合は、そのレーザー光に対して透明でなければならない。これに対して支持体と反対側即ち、記録層の表面から書き込み記録をする場合には、レーザー光に対して透明である必要はない。しかし読

ば読出し光がビット領域で大きく反射されるが、非ビット領域においては吸収させることとなり、このビット形成部と非ビット形成部からの反射光の差を検出することによって行なわれる。又、他の方法は、有機薄膜が吸収する第1の波長のレーザー光線を実時間記録を行ない、再生に有機薄膜を実質的に透過する第2の波長のレーザー光線を用いることもできる。再生用レーザー光線が、ビット形成部と非ビット形成部における異なる膜厚によって生じる反射相の変化にตอบสนองすることによって行なわれる。

又、上述した様な同一構成の2枚の記録媒体を有機薄膜同士が対向する様に配置した構成の記録媒体とすることもできる。

これの場合には、有機薄膜が外気と遮断されるため、ゴミの付着、キズの発生、有害ガスとの接触から保護できることから記録層の保存は著しく向上される。

本発明の光学情報記録媒体に適用されるレーザー光は、Arレーザー、He-Neレーザー、

He-Cdレーザー等のガスレーザーも可能であるが、好ましくは、750nm以上の波長を有する半導体レーザーである。

本発明の光感応性組成物は、光導電性組成物や光情報記録媒体として用いる他に、赤外線カットフィルター、太陽電池、光センサーあるいはレーザー光感応を利用した他の記録材料等にも用いることができる。

(実施例)

以下本発明を実施例により例証するが、本発明はこれらにより何ら制限されない。

実施例1～14

ポリ-N-ビニルカルバゾール（商品名ルビカン170、BASF社製、極限粘度 $[\eta] = 1.18$ 、25℃、THF中）5g、第1表に示す化合物の色素35mg、3,3'-ジニトロベンズアニリド30mgとをメチレンクロライド26とエチレンクロライド12に溶解し、感光液とした。

この感光液を、ワイヤーラウンドロッドを用いて導電性透明支持体（100μのポリエチレンテ

特開昭63-136054 (17)

レフタレート支持体上に、酸化インジウムの蒸着膜を有する表面抵抗 $10^2\Omega$ 上に塗布して約4μの感光層を有する有機薄膜を得た。

この有機薄膜を、+5kVのコロナ放電により400Vに帯電させて、その電位が1/2に減衰するのに必要な露光量、即ち、半減露光量 $E_{1/2}$ (erg/cm²)を測定した。

光源としては、ガリウム-アルミニウム-ヒ素半導体レーザー（発振波長750nm）を用いた。

結果を第1表に示す。

第 1 表

実施例	化 合 物 例	$E_{1/2}$ (erg/cm ²)
1	化合物 (8)	60.3
2	(9)	59.8
3	(10)	61.1
4	(11)	58.5
5	(20)	50.4
6	(21)	53.1
7	(22)	55.6
8	(23)	49.7
9	(25)	50.3
10	(27)	48.6
11	(28)	49.8
12	(29)	50.0
13	(31)	53.4
14	(32)	54.6

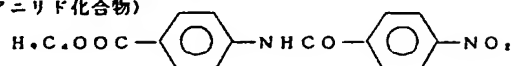
本発明の光感応性組成物である光導電性組成物は充分な増感効果を示す高感度な感光体であることが判る。

又、750nmの如き長波長域で著しく高感度とすることができる。

実施例15～21

有機光導電性物質として、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）-2,2'-ジメチルトリフェニルメタン5gと、ビスフェノールAのポリカーボネート（GE社製、商品名 レキサン121）5g、第2表に示す化合物具体例色素40mg、化学増感剤として、下記構造式のアニリド化合物0.2gとをメチレンクロライド30とエチレンクロライド30に溶解し、感光液とした。実施例1と同様にして有機薄膜を作製した。

(アニリド化合物)



この様にして、作製した感光体をペーパーアナライザーSP-428（川口電気製）を用いて、

特開昭63-136054 (18)

スタチック方式で+5 kVでコロナ帯電し、暗所で30秒間保持した後、照度2 luxで露光し、帯電特性を調べた。帯電特性としては、初期帯電電位(V₀)と30秒間暗減させた後の電位が初期電位(V₀)に対して、どれ程保持されているか、即ち、暗電荷保持率(DRR)(%)及び実施例1と同様のE_{1/2}を測定した。この結果を第2表に示す。

第 2 表

実施例	化合物例	V ₀ (+V)	DRR (%)	E _{1/2} (erg/cm ²)
15	化合物例(1)	510	80.5	59.8
16	(3)	505	83	53.1
17	(4)	495	84	50.4
18	(6)	530	84	49.8
19	(10)	545	85	55.4
20	(13)	525	82.5	54.6
21	(15)	515	81	52.7

第 3 表

実施例	化合物例	V ₀ (-V)	DRR (%)	E _{1/2} (erg/cm ²)
22	化合物(18)	545	85	70.1
23	(19)	550	86	69.8
24	(24)	530	85	72.3
25	(30)	540	83	70.0
26	(33)	555	84	76.4

更に、これらの感光体を50℃80%RHの条件下で1週間保存後の帯電特性を各々測定したが、経時前と有意差は認められず、安定性の優れていることが判った。

実施例 27

化合物具体例(23)の色素500mgを真空蒸着装置の蒸着用M₀ポートに入れ、1×10⁻⁴mmHg以下に排気した後、バイレックス基板に蒸着する。蒸着中の真空室内の圧力が10⁻⁴mmHg以上に上昇しない様に制御した。この様にしてバイレックス基板上に色素薄膜0.26μmを設けた光学情報記録媒体を作製した。

実施例 22

微粒子状酸化亜鉛(平均粒子径0.5~1μm、堺化学製Sax 2000[®])100部(部はすべて重量部を意味する。)、アクリル系樹脂(三菱レーヨン製ダイナールLR009[®])40重量%トルエン溶液30部、無水フタル酸0.01部、トルエン60部、および第3表に示す化合物具体例の色素を、各々1.0×10⁻²mol/lのメタノール溶液とした色素溶液8部と混合し、磁器製ボールミルで2時間混練して、分散液を作った。

この分散液をアルミニウム箔上に乾燥膜約8μmになるように塗布し、次いで50℃の恒温槽で2時間乾燥し、電子写真感光体を作製した。

実施例(15)と同様にして、帯電特性:V₀、DRR、E_{1/2}を測定した。その結果を第3表に示した。

上記光学記録媒体にスポットサイズ0.8μmに集束した5mW及び8MHzのガリウム-アルミニウム-ヒ素半導体レーザー光線(発振波長780nm)を記録層面に1秒照射した。この記録された媒体の表面を走査型電子顕微鏡で観察した所、鮮明なビットが認められた。又この媒体に低出力の前述のレーザー光を入射し、反射光の検知を行なった所十分なS/N比を有する波形が得られた。

実施例 27

ニトロセルロース溶液(ダイセル化学工業製、メチルエチルケトン25wt%溶液)10g、前記の化合物例(24)の色素3.0g及びテトラヒドロフラン100gを混合・溶解した。この溶液をアクリル基板にスピンナーコーティング法(1000rpm)で塗布した後、温度80℃で2時間乾燥した(膜厚0.3μm)。この様にして作製した記録媒体をターンテーブル上に取り付け、ターンテーブルをモーターで1800rpmに回転しながら、スポットサイズ1.0μmに集束した5mW及び8MHzのガリウム-アルミニウム-ヒ

素半導体レーザー光（発振波長 780 nm）を記録層面にトラック状で照射して記録を行なった。この記録された記録層の表面を走査型電子顕微鏡で観察した所、鮮明なビットが認められた。

更に、この記録媒体に低出力にした上記レーザー光を入射し、反射光の検知を行なった所、充分な S/N 比を有する波形が得られた。

実施例 28

実施例 27 で用いた色素に代えて、化合物具体例（27）の色素を用いた他は、実施例 27 と同様の方法で光学記録媒体を作製してから、同様の操作でレーザー光の照射を行ない記録・再生した所、充分な S/N 比が得られた。

実施例 29

実施例 27 で用いた色素に代えて、化合物具体例（29）の色素を用いた他は、実施例 15 と同様の方法で光学記録媒体を作製してから、同様の操作でレーザー光の照射を行ない記録・再生した所、充分な S/N 比が得られた。

（発明の効果）

いので、感光材料を製造する工程が簡略になり、感光材料の品質、性能が安定する利点がある。また、光導電体として、酸化亜鉛、酸化チタン、硫化亜鉛、硫化カドミウム等の無機光導電体を使用する場合、増感色素とこれらの光導電体が共存すると、特に、光照射下で従来公知の増感色素が分解され易い傾向にあり、特に、赤色光乃至赤外線増感色素を使う場合には、暗所で感光層製造作業をする等の制限が必要であった。このような制限が著しく緩和されることも本発明の著しい効果である。

一方、本発明の新規な光感性組成物を含有する記録媒体は、750 nm 以上の長波長側に吸収を有するレーザーに対して、高密度で且つ十分に改善された S/N 比を与えることができる。

更に本発明で用いる色素は、750 nm 以上に吸収ピークを有しているにもかかわらず、熱及び光に対する安定性が向上した材料である。従って本発明の記録媒体の安定性が向上される。

代理人弁理士（8107） 佐々木 清隆
（ほか 3 名）

本発明の光感性組成物である光導電性組成物は充分な増感効果を示す高密度な感光体である。特に 750 nm 以上の長波長域にまで増感する本発明の色素群は、従来のレーザー用電子写真感光体と比較して著しく高密度とすることができ且つ安定性も非常に向上できた。

即ち、本発明では上記のような特徴ある骨格構造の増感色素を用いることにより従来のシアニン色素を含む電子写真感光層が長期の保存に耐えなかった欠点を克服した。感光層製造中における増感色素の分解が減ったことはもとより、感光層を 50℃、80% R.H.（相対湿度）というような過酷な試験条件においても従来使用されていたシアニン色素に比べて、非常に優れた安定性を示した点において著しい効果を有する。特に従来使用の赤色光ないし赤外線増感色素に比べて格段の安定性を有する。

本発明における増感色素の使用法は、色素の安定性が高いので、特別に分散混合条件を設定したり、添加する時期を慎重に選ぶ等の配慮がいらない。



